

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-263612

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl.

A01N 59/16

A01N 25/04

(21)Application number : 05-079121

(71)Applicant : SINTOKOGIO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1993

(72)Inventor : YAMADA ZENICHI
TAKEUCHI SATOSHI
NAKAJIMA KIICHI
MINOWA SUSUMU

(54) AQUEOUS SUSPENSION OF SILVER-BASED INORGANIC ANTIMICROBIAL AGENT FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous suspension of silver-based inorganic antimicrobial agent fine particles, capable of solving defects possessed by a conventional silver-based inorganic antimicrobial agent and excellent in dispersibility without settling for a long period.

CONSTITUTION: This aqueous suspension of silver-based inorganic antimicrobial agent fine particles is composed of the silver-based inorganic antimicrobial fine particles having $\geq 3\mu\text{m}$ average particle diameter, a dispersing agent and water and excellent in dispersibility. Furthermore, this method for producing the aqueous suspension is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3063019

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263612

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
A 0 1 N 59/16	A	9159-4H		
25/04	1 0 2	9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-79121

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 000191009

新東工業株式会社

愛知県名古屋市中村区名駅4丁目7番23号
豊田ビル内

(72)発明者 山田 善一

愛知県岡崎市緑丘3丁目21-4

(72)発明者 竹内 聡

愛知県豊川市諏訪3丁目123番地

(72)発明者 中島 紀一

東京都国分寺市富士本1丁目9-10

(72)発明者 蓑輪 晋

愛知県名古屋市長区鳴海町字薬師山151

(54)【発明の名称】 銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液、及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来の銀系無機抗菌剤が持つ欠点を解決し、長期間に亘って沈降しない分散性に優れた銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液を提供することを目的とするものである。

【構成】 平均粒子径が3 μ m以下の銀系無機抗菌剤微粒子、分散剤、及び水よりなり分散性に優れた銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液、及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の銀系無機抗菌剤微粒子、分散剤、及び水よりなり、分散性に優れたことを特徴とする銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液

【請求項2】 銀系無機抗菌剤、分散剤、及び水を直径 $0.1\sim 5\text{mm}$ の範囲にある粉碎媒体を用いて湿式粉碎することを特徴とする銀系無機抗菌剤微粒子の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液、及びその製造方法に関するもので、安全性が高く、微粒子で分散性に優れ、又、有機溶媒を含まないので環境に悪影響を及ぼさないことから、そのまま塗布、又はスプレーすることにより、風呂、台所、トイレ回りなどの家庭における抗菌・防カビ剤として利用でき、布に加工することにより抗菌防臭機能を付加することができ、水性塗料に混合することにより塗膜の透明性に優れた抗菌・防カビ塗料として利用できるものである。

【0002】

【従来技術と問題点】従来、銀イオンが抗菌・防カビ性を有していることは知られており、銀イオンを各種の無機物質に担持した銀系無機抗菌剤について種々の発明がなされている。例えば、特公昭63-54013号公報には、比表面積の大きいゼオライトにイオン交換により銀イオンを担持させた殺菌性ゼオライト組成物が、特開昭62-210098号公報には、酸化銀を添加溶解した抗菌性ガラスが、特開平1-221304号公報には、モンモリロナイト等の無機層状化合物の層間にアンミン銀を担持させた抗菌剤が、特開平2-96508号公報には、難溶性リン酸塩や縮合リン酸塩に銀イオンを担持させた抗菌剤が、特開平3-83906号公報には、リン酸ジルコニウムにイオン交換により銀イオンを担持させた抗菌剤が、特開平3-218765号公報には、ハイドロキシアパタイトに銀イオンを吸着保持させた抗菌剤が、更に、特開平3-275627号公報には、マグネシウムアルミノケイ酸塩に銀イオンを担持させた抗菌剤が開示されている。

【0003】一方、前述の特公昭63-54013号公報には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が14以下のゼオライトにイオン交換により銀イオンを担持させた殺菌性ゼオライト組成物を、ナイロン、ポリエステルなどのポリマーに添加して紡糸し抗菌性繊維を製造する方法が開示されており、特開平3-205436号公報には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が14を越えかつ25未満のゼオライトにイオン交換により銀イオンを担持させた抗菌性ゼオライトをポリアミド類、ポリエステル類、ポリオレフィン類などのポリマーに添加した抗菌性繊維が開示されている。また、特公平3-48230号公報には、銀イオンをイオン交換により担持させたゼオライトを塗料

に混合した防腐防カビ性の塗料組成物の製法が、特開昭63-250325号公報には、銀イオンをイオン交換で担持させた抗菌性ゼオライト、アルコール、及び、噴射剤を含む抗菌性スプレーが開示されている。更に、特公平2-14304号公報には、銀イオンをイオン交換で担持させた抗菌性ゼオライトを添加したタイル目地材が開示されている。

【0004】上述の銀系無機抗菌剤は、一般的に平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上と大きく、スプレー缶に水と共に充填するとすぐに沈降するためノズルが詰まりやすく、布に加工しても手触りが悪くて取れやすく、又、塗料に添加すると、やはり沈降して分離するばかりでなく透明性を損なうなどの問題点があった。又、微粒子を得る方法としては、公知の乾式粉碎機及び乾式分級機を用いる方法があるが、一般的に平均粒子径を $1\mu\text{m}$ 以下にすることすらほとんど不可能であり、利用できなかった。本発明は、上記の説明に鑑みて成されたもので、従来の銀系無機抗菌剤が持つ欠点を解決し、長期間に亘って沈降しない分散性に優れた銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の問題を達成するために、本発明における銀系無機抗菌剤の微粒子懸濁液は、平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の銀系無機抗菌剤微粒子、分散剤、及び水よりなり、分散性に優れたことを特徴とし、その製造方法は銀系無機抗菌剤、分散剤、及び水を直径 $0.1\sim 5\text{mm}$ の範囲にある粉碎媒体を用いて湿式粉碎することを特徴とするものである。本発明に用いる銀系無機抗菌剤の平均粒子径は、長期間に亘って沈降しない分散性に優れた懸濁液を得るために $0.3\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ を越えると短時間に沈降するようになり、安定した懸濁液が得られないので好ましくない。

【0006】本発明に関わる銀系無機抗菌剤は、銀イオンを各種の無機物質に担持した銀系無機抗菌剤、例えば、抗菌・防カビ性リン酸塩、前述の殺菌性ゼオライト組成物、抗菌性ガラス、モンモリロナイト等の無機層状化合物の層間にアンミン銀を担持させた抗菌剤、難溶性リン酸塩や縮合リン酸塩に銀イオンを担持させた抗菌剤、リン酸ジルコニウムにイオン交換により銀イオンを担持させた抗菌剤、ハイドロキシアパタイトに銀イオンを吸着保持させた後焼成して得た抗菌剤、及びアルミニウムアルミノケイ酸塩に銀イオンを担持させた抗菌剤などを制限無く利用できる。

【0007】本発明に用いる分散剤は、水中で分散効果があり、粉碎を促進させるために用いるもので、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物系、ポリカルボン酸共重合体系、リグニンスルホン酸系、アルキルアミン塩系、ポリオキシエチレンアルキルアネミン系、フッ素系の界面活性剤、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、トリ

エタノールアミンなどのポリアミンなどの少なくとも1種類以上用いる。なお、粉碎過程などで水へ移行する銀イオンの濃度が高くなると光の作用により銀イオンが銀コロイドに変化して、水系懸濁液が着色することがある。これを防止するのに粉碎過程又は粉碎後などに、銀イオンを錯体化して安定するエチレンジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸類、酒石酸及びクエン酸などの有機酸などを添加したり、銀イオンを吸着除去するためにゼオライト、リン酸ジルコニウム、粒状活性炭及びイオン交換樹脂などを添加したり、又は、抗菌・防カビ性リン酸塩など、pHがアルカリ側で銀イオンの溶出量が減少する抗菌剤については、懸濁液をアルカリ側に調製しても良い。

【0008】本発明に係わる水は、水道水、河川水、雨水など水ならば何でも用いることができるが、不純物が少ないことが望ましく、イオン交換水又は蒸留水はより好ましい。本発明に係わる湿式粉碎は、粉碎媒体を用いて湿式で粉碎できる公知の媒体ミル、遊星ミル、振動ボールミル、ボールミル、などの湿式粉碎機を利用して行うことができる。用いる粉碎媒体の直径は0.1~5mmの範囲にあるものが望ましい。用いる粉碎媒体の材質にいては、ガラス、アルミナ、ジルコニアなどがあるが、湿式粉碎する銀系無機抗菌剤より硬い材質の粉碎媒体を用いるのが一般的である。本発明に係わる銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液は、銀系無機抗菌剤、分散剤、及び水を湿式粉碎機にかけることにより得られる。

【0009】

【作用】 本発明は上記のような構成を採用することにより、安全性が高く、微粒子で分散性に優れ、優れた抗菌効果を示し、又、有機溶媒を含まないので環境に悪影響を及ぼさないことから、安全性が高く、スプレーを詰まらせることもなく、布に付着しやすく、塗膜の透明性に優れた抗菌・防カビ塗料などとして利用できるものである。

【0010】

【実施例】

1. 抗菌剤の調製

【参考実施例1】 抗菌・防カビ性リン酸塩の調製

25%リン酸水溶液750mlを50℃に加熱し、攪拌しながら酸化亜鉛(ZnO)194.7gを加えて反応させ、更に水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)35.4gを加えて反応させる。反応スラリーを温室に冷却した後、21ボールミルに移し、6時間練和してから硝酸銀(AgNO₃)25.2gを添加し、更に4時間練和を続けた。得られた反応スラリーは水洗し、濾過した後、250℃で乾燥し、粉碎して粉末(以下「粉末1」という)とした。粉末1に担持された銀イオンの含有量は、3.0重量%、平均粒子径は2.7μmであった。

【0011】【参考実施例2】ゼオライトを担持体とした抗菌剤の調製

1/20M硝酸銀水溶液1500mlにナトリウムタイプのA型ゼオライト(東ソートヨビルダー)の乾燥物250gを加え、室温にて3時間攪拌してから濾過し、水洗して過剰の銀イオンを除去した。これを110℃で乾燥し、粉碎して粉末(以下「粉末2」という)とした。粉末2に担持された銀イオンの含有量は3.1重量%、平均粒径は3.1μmであった。

【0012】【参考実施例3】リン酸ジルコニウムを担持体とした抗菌剤の調製

1/20M硝酸銀水溶液1500mlにリン酸ジルコニウム(IXE-100;東亜合成化学製)の乾燥物250gを加え、温室にて3時間攪拌してから濾過し、水洗して過剰の銀イオンを除去した。これを110℃で乾燥し、粉碎して粉末(以下「粉末3」という)とした。粉末3に担持された銀イオンの含有量は3.0重量%、平均粒径は0.72μmであった。

【0013】2. 水系懸濁液の調製

【実施例1】イオン交換水2kgにポリカルボン酸共重合体系界面活性剤(セルナD-305、不揮発分40%、中京油脂製)を不揮発分として60gと参考実施例1で得た「粉末1」500gを加え、ホモジナイザーで10分間分散混合してから、媒体ミル(11パールミルPMIRL-V型、アシザワ製)を用いて湿式粉碎した。2mmφのアルミナ製の粉碎ビーズ(Vセラックス;新東工業製)1150gを用い、1パス500ml/minの処理スピードで50パス行つて水系懸濁液(以下「水系懸濁液1」という)を得た。水系懸濁液1の平均粒子径は0.18μmであった。又、得られた水系懸濁液1を容器に入れ、1週間放置したが、凝集沈降は全く見られなかった。

【0014】【実施例2】イオン交換水2kgにポリカルボン酸共重合体系界面活性剤(セルナD-305、不揮発分40%、中京油脂製)を不揮発分として60gと参考実施例2で得た「粉末2」500gを加え、ホモジナイザーで10分間分散混合してから、媒体ミル(11パールミルPMIRL-V型、アシザワ製)を用いて湿式粉碎した。1mmφのアルミナ製の粉碎ビーズ(Vセラックス;新東工業製)1150gを用い、1パス500mlの処理スピードで80パス行つて水系懸濁液(以下「水系懸濁液2」という)を得た。水系懸濁液1の平均粒子径は0.28μmであった。又、得られた水系懸濁液2を容器に入れ、1週間放置したが、凝集沈降は全く見られなかった。

【0015】【実施例3】イオン交換水2kgにポリカルボン酸共重合体系界面活性剤(セルナD-305、不揮発分40%、中京油脂製)を不揮発分として60gと参考実施例3で得た「粉末3」500gを加え、ホモジナイザーで10分間分散混合してから、媒体ミル(11パールミルPMIRL-V型、アシザワ製)を用いて湿式粉碎した。2mmφのアルミナ製の粉碎ビーズ(Vセラッ

クス；新東工業製）1150gを用い、1パス500ml/minの処理スピードで60パス行って水系懸濁液（以下「微粒子懸濁液3」という）を得た。水系懸濁液3の平均粒子径は0.21 μ mであった。又、得られた水系懸濁液3を容器に入れ、1週間放置したが、凝集沈降は全く見られなかった。

【0016】〔比較実施例1〕イオン交換水2kgにポリカルボン酸共重合体系界面活性剤（セルナD-305、不揮発分40%、中京油脂製）を不揮発分として60gと参考実施例1、2及び3で得た「粉末1、2及び3」をそれぞれ500gを加え、ホモジナイザーで10分間分散混合して水系懸濁液（以下「微粒子懸濁液4、5及び6」という）を得た。水系懸濁液を容器に入れ、1日放置した所、すべて凝集沈降した。

【0017】3. 抗菌性試験

〔実施例4〕実施例1、2、3及び比較実施例1で得た水系懸濁液1、2、3、4、5及び6について抗菌性試*

＊験を行った。水系懸濁液1、2、3、4、5及び6をそれぞれリン酸緩衝液を用いて抗菌剤濃度が200ppm、100ppm、50ppm、25ppm、12.5ppm及び6.25ppmとなるように希釈系列（各5ml）を調製した。それらに、大腸菌（IFO3301）及びブドウ球菌（IFO12732）をそれぞれ肉エキスブイヨン培地にて24時間培養した後、リン酸緩衝液で1000倍に希釈した菌液0.1mlを添加し、十分に攪拌した後、35℃で24時間培養した。その培養した菌液を1ml取りだしSCDLP寒天培地を用い混釈平板培養法により生残菌が認められない最小限の抗菌剤濃度（最小殺菌濃度）を求めた。その結果（表1）から、本発明による銀系無機抗菌剤微粒子の水系懸濁液1、2及び3はより顕著な抗菌性が認められた。

【0018】

【表1】

水系懸濁液	最 小 殺 菌 濃 度	
	大 腸 菌	ブドウ球菌
1	25ppm	25ppm
2	25ppm	25ppm
3	25ppm	25ppm
4	50ppm	50ppm
5	50ppm	50ppm
6	100ppm	100ppm

【0019】

〔発明の効果〕本発明による銀系無機抗菌剤の微粒子懸濁液は、安全性が高く微粒子で分散性に優れ、顕著な抗菌性を示すことから、そのまま塗布、又はスプレーする

ことにより、安全性が要求される風呂、台所、トイレ回りなどの抗菌・防カビ剤として利用でき、塗料に混合することにより塗膜の透明性に優れた抗菌・防カビ塗料として利用できるものである。